

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288828

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 C 1/68
1/00
1/02

識別記号

3 3 1
3 2 4
3 5 1

庁内整理番号

7267-2H
7267-2H
8205-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑮ 発明の名称 感光材料

⑯ 特 願 昭61-133092

⑰ 出 願 昭61(1986)6月9日

⑱ 発 明 者 原 田 徹 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者 佐 藤 幸 藏 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

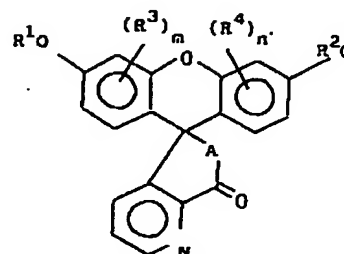
明 細 書

1. 発明の名称

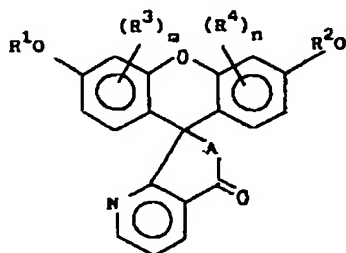
感光材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に、ハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物、及び下記一般式〔I〕または〔II〕；



〔II〕



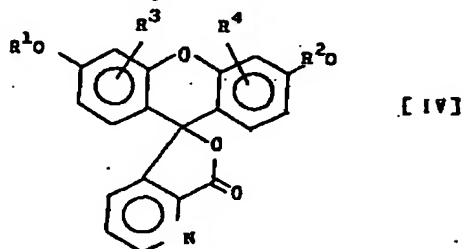
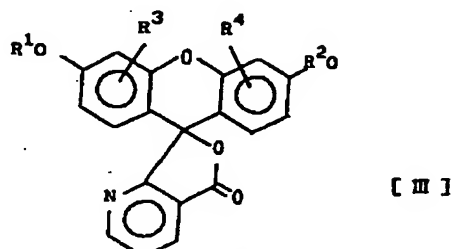
〔I〕



〔ただし、Aは-O-または-N-であり、そしてRは置換基定数σが正の置換基であり；R¹およびR²はアルキル基、シクロアルキル基またはアラルキル基であり、そしてそれぞれは同一でも、異なってもよい；R³およびR⁴はアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アラルキル基またはアリーロキシ基であり、そしてそれぞれは同一でも、異なってもよい；mおよびnは1または2である〕

で変わされるロイコ色素を含む感光層を有する感光材料。

2. 上記ロイコ色素が下記一般式〔Ⅲ〕または〔Ⅳ〕：



〔ただし、 R^1 および R^3 は互いに同一で、アルキル基またはシクロアルキル基であり； R^2 および R^4 は互いに同一で、アルキル基、シクロアルキル基、またはアルコキシ基であり；そして R^1 と R^2 に含まれる炭素原子数は5以上である〕

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光材料。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、支持体上に、ハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物および色画像形成物質（ロイコ色素）を含む感光層を有する感光材料に関する。

〔発明の背景〕

支持体上に、ハロゲン化銀、還元剤および重合性化合物を含む感光層を有する感光材料は、ハロゲン化銀の潜像を形成し、重合性化合物を重合させる画像形成方法に使用することができる。

画像形成方法の例としては、特公昭45-11149号、同47-20741号、同49-10697号、特開昭57-138632号、同58-169143号各公報に記載されている方法がある。これらの方法は、露光されたハロゲン化銀を現像液を用いて現像する際、還元剤が酸化されると同時に、共存する重合性化合物（例、ビニル化合物）が重合を開始し画像根の高分子化合物を

る〕

で変わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光材料。

3. 上記重合性化合物および上記ロイコ色素がマイクロカプセルに収容された状態で感光層に含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1もしくは2項記載の感光材料。

4. ハロゲン化銀が上記マイクロカプセルに収容されていることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の感光材料。

5. 還元剤が上記マイクロカプセルに収容されていることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の感光材料。

6. 熱現像用であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光材料。

7. 上記ロイコ色素がサリチル酸類の金属塩との接触下に発色する化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光材料。

8. 上記感光層がロイコ色素を、上記重合性化合物に対して0.5乃至50重量%の範囲で含む

形成するものである。従って上記方法は、液体を用いた現像処理が必要であり、またその処理には比較的長い時間が必要であった。

本発明者等は上記方法の改良を試み、乾式処理で高分子化合物の形成を行なうことができる方法を発明し、この発明は既に特許出願されている（特開昭61-6906号）。この方法は、感光性銀塩（ハロゲン化銀）、還元剤、架橋性化合物（重合性化合物）及びバインダーからなる感光層を支持体上に担持してなる記録材料（感光材料）を、画像露光して潜像を形成し、次いで加熱により、感光性銀塩の潜像が形成された部分に、高分子化合物を形成するものである。即ち、この画像形成方法は、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分の重合性化合物を重合させる方法である。

また、本発明者等は、上記画像形成方法の一態様として、支持体上に、ハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物、および色画像形成物質を含む感光層を有する感光材料を像様露光と同時に、または像様露光後に、現像処理を行い、重合性化合物を

重合硬化させ、これにより硬化部分の色画像形成物質を不働化させることを特徴とする画像記録方法についても既に特許出願している（特開昭61-73145号）。

上記色画像形成方法に用いられる色画像形成物質の例の一つとして、ロイコ色素が用いられている。ロイコ色素とは別名置元型色素とも呼ばれ、酸性物質（顯色剤）と接触させることにより、呈色反応を示す化合物をいう。

ところで、ロイコ色素は例えば、該色素をマイクロカプセル化などの方法を用いて酸性物質と分離した状態で記録紙に共存させておき、使用時に両者を加圧、接触させることにより容易に色画像が得られる画像形成物質として、感圧紙用に早くからその有用性が見い出されている。特にイエロー画像を形成するロイコ色素を用いた感圧紙については、例えば、特公昭45-4698号、特開昭49-4480号、特公昭49-2293号、同51-27169号および同53-9127号などの各公報に記載がある。

本発明者は、感光材料に用いて高い発色性が得られ、しかも光に対する堅牢性に優れたロイコ色素について検討した。その結果、上記各公報に記載されているロイコ色素（イエロー）は必ずしも感光材料に用いた場合十分な発色性が得られないことが見い出された。

〔発明の要旨〕

本発明者は、画像形成方法に使用することができ、優れた感光材料を提供することを目的として研究を重ねた。

本発明は、鮮明な色画像が得られ、かつ光に対する堅牢性に優れた感光材料を提供することを目的とする。特に、本発明はイエロー画像形成物質（ロイコ色素）が含有された感光材料を提供することを目的とする。

すなわち、本発明は、支持体上に、ハロゲン化銀、置元剤、重合性化合物、および下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる新規なロイコ色素を含む感光層を有する感光材料を提供するものである。

n は1または2である

〔発明の効果〕

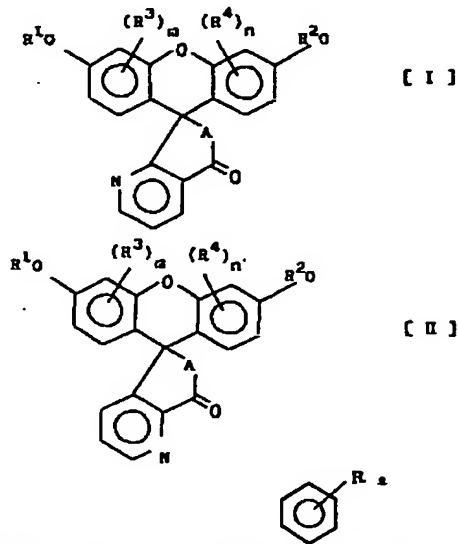
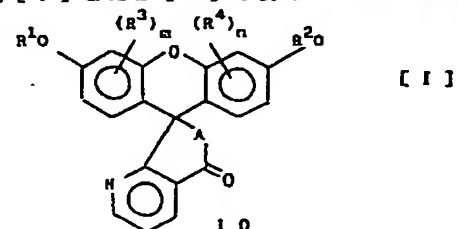
本発明の感光材料は、色画像形成物質として上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされるロイコ色素を用いることを特徴とする。

感光材料に色画像形成物質として上記一般式〔I〕または〔II〕で表わされるロイコ色素（イエロー画像形成物質）を用いることにより、最高濃度が高く、かつ最低濃度が低い、即ちS/N比の高い画像が得られる。

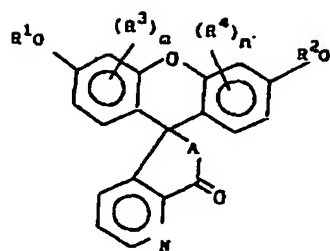
従って、本発明の感光材料を用いて画像形成を行なえば、極めて鮮明な色画像を得ることができる。

〔発明の詳細な記述〕

本発明の感光材料に用いるロイコ色素は下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる化合物である。

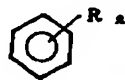


〔ただし、Aは-O-または-N-であり、そしてRは置換基定数 α が正の置換基であり；R¹およびR²はアルキル基、シクロアルキル基またはアラルキル基であり、そしてそれぞれは同一でも、異なってもよい；R³およびR⁴はアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アラルキル基またはアリーロキシ基であり、そしてそれぞれは同一でも、異なってもよい； m および



[II]

上記一般式 [I] または [II] において、



A は、 $-O-$ または $-N-$ を表わす。R で表わされる置換基は置換基定数 σ が正の値を示す置換基である。置換基定数 σ とは、ハメット則に従って導かれる置換基に特有の数値を意味し、安息香酸誘導体の解離反応（水中、25℃）について算出された各置換基の値である。R はその σ の値が正の置換基であって、一般に電子吸引性基（ $\sigma > 0$ ）を意味する。従って、本発明に用いることのできる置換基 R としては上記電子吸引性を有する基であればいずれであってもよく、例えば、構造

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表わされるアリール基としては、例えば、ベンジル基、フェニル基などを挙げることができる。また、フェニル基は上述した置換基定数 σ 値が -0.27 乃至 $+0.78$ の範囲にある置換基で置換されていてもよい。この範囲には上記挙げた C_1 などの電子吸引性基の外に電子供与性基（ $\sigma < 0$ ）も含む。具体的には、メチル基などのアルキル基である。

R^3 および R^4 で表わされるアルコキシ基のアルキル部分の炭素原子数は 1 乃至 16 個であることが好ましく、より好ましくは 1 乃至 8 個である。また、このアルキル部分はシアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基などの置換基で置換されていてもよい。

R^2 および R^4 で表わされるアリールオキシ基のアリール部分は、フェニル基であることが好ましく、上述したと同様な置換基定数 σ が -0.27 乃至 $+0.78$ の範囲にある置換基で置換されていてもよい。

活性相関関係会報（代表：藤田勉夫）『薬物の構造活性相関』（98～103頁、南江堂出版、1979年）に記載されている正の置換基の中から適宜選択することができる。

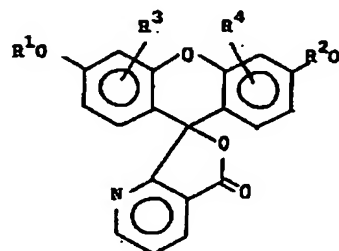
これらの中で置換基定数 σ が $+0.23$ 乃至 $+0.78$ の範囲にある置換基が好ましい。また上記範囲であっても製造上の容易さなどの点から特に、 Cl 、 CN 、 SO_2 、 CH_3 、および NO_2 などの置換基であることが好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表わされるアルキル基は、その炭素原子数が 1 乃至 22 個であることが好ましく、更に 1 乃至 12 個であることが好ましい。また、これらは、直鎖構造であっても分岐を有していてもよく、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基などの置換基で置換されていてもよい。

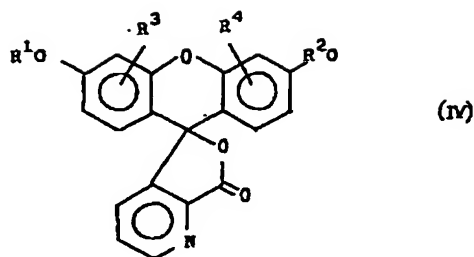
R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表わされるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、又はシクロオクチル基などを挙げることができる。

ただし、上記一般式 [I] または [II] において、 m 、 n および p は 1 又は 2 である。

本発明のロイコ色素はさらに下記一般式 [III] または [IV] で表わされる化合物であることが好ましい。



[III]



〔ただし、 R^1 および R^2 は互いに同一で、アルキル基またはシクロアルキル基であり； R^3 および R^4 は互いに同一で、アルキル基、シクロアルキル基、またはアルコキシ基であり；そして R^1 と R^2 に含まれる総炭素原子数は5以上である〕

すなわち、上記一般式〔Ⅲ〕または〔Ⅳ〕において、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表わされるアルキル基は、その炭素原子数が1乃至22個である

次に、本発明の感光材料に用いることができるロイコ色素の代表的な具体例を示す。

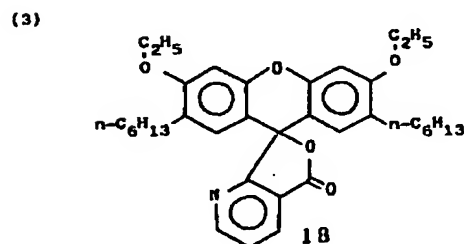
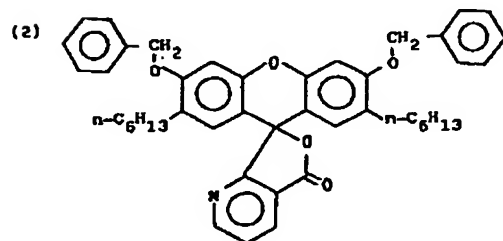
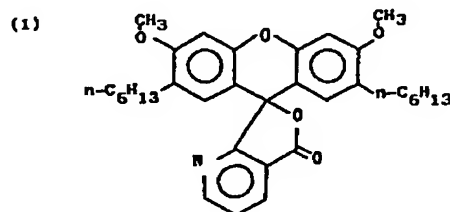
以下余白

ことが好ましく、更に1乃至12個であることが好ましい。また、これらは、直鎖構造であっても分岐を有していてもよく、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基などの置換基で置換されていてもよい。

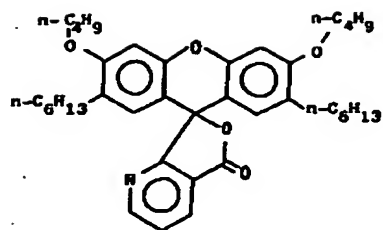
R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表わされるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、又はシクロオクチル基などを挙げる事ができる。

R^3 および R^4 で表わされるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などを挙げる事ができる。また、フェネチル基としては上記と同様に置換基定数 σ が -0.27 乃至 +0.78 の置換基で置換されていてもよい。

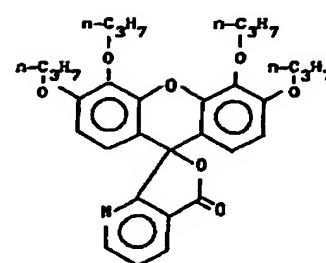
ただし、上記一般式〔Ⅲ〕または〔Ⅳ〕において、 R^1 と R^2 および R^3 と R^4 は、それぞれが互いに同一であり、そして R^1 と R^3 (または R^1 と R^4 、 R^2 と R^3 、 R^2 と R^4) に含まれる総炭素原子数は5以上であることが好ましい。



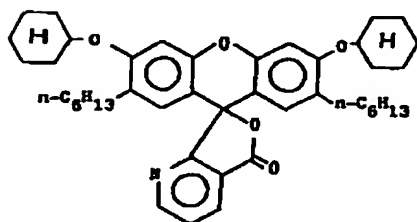
(4)



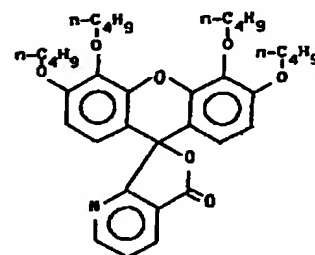
(7)



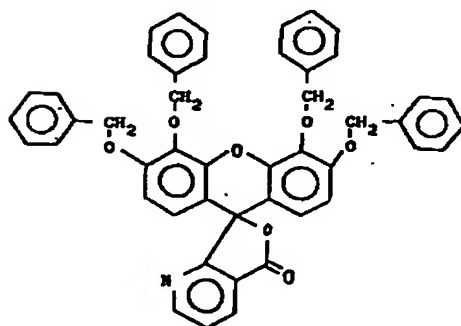
(5)



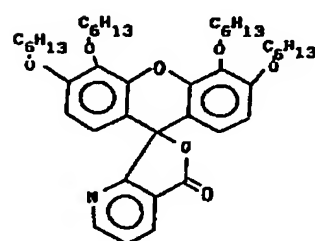
(8)



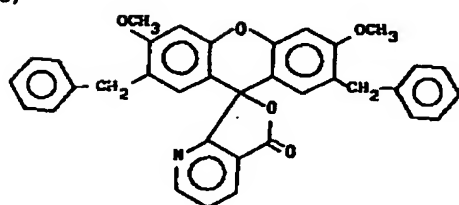
(6)



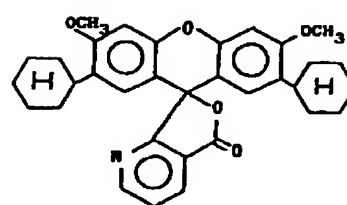
(9)



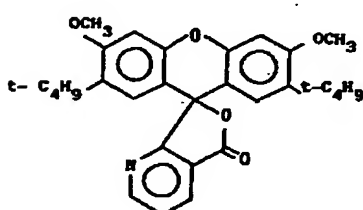
(10)



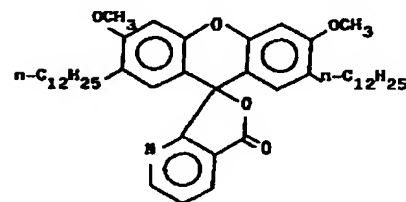
(13)



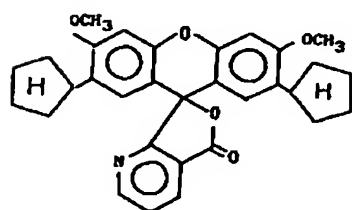
(11)



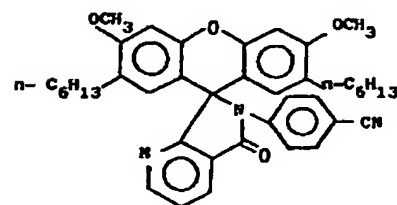
(14)



(12)



(15)



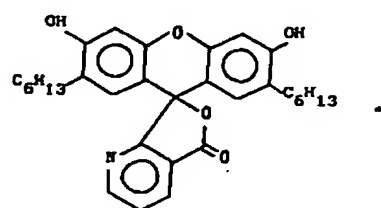
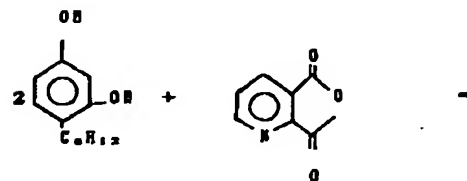
本発明に用いるロイコ色素は以下に示した手順に従って容易に合成することができる。

[合成例1]

ロイコ色素(1)の合成

ロイコ色素(1)は以下に示した式(i)～

(iv)に従って合成される。



化合物(i)の合成

4-n-ヘキシルレゾルシノール94.4g、無水ピリジン2.3-ジカルボン酸39.3gおよび塩化亜鉛33.1gを三つロフラスコに入れ、130℃で4時間攪拌した。その後、水と酢酸エチルを入れ抽出したのち、濃縮しカラムクロマトグラフィー(溶媒: n-ヘキサン/酢酸エチル=1/2)で精製した(収量: 6.1g)。融点は195~200℃であった。

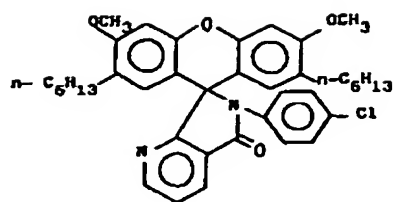
化合物(ii)の合成

上記(i)の化合物5.9g、亜鉛2gおよび酢酸エチル200mlをナスフラスコに入れ、2時間回流した。その後、濾過し、濾液を水に注ぎ抽出し、次いで濃縮(オイル層)した(収量: 6.3g)。

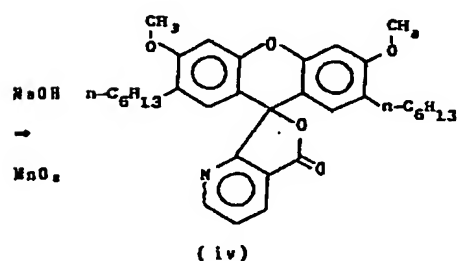
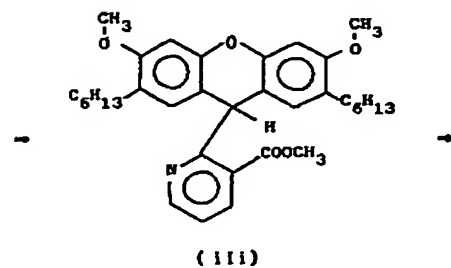
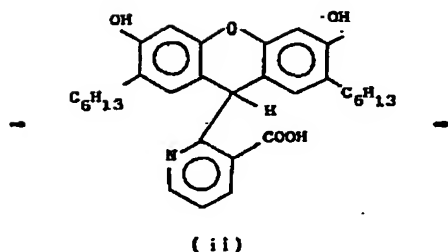
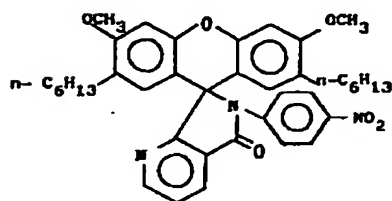
化合物(iii)の合成

上記(ii)の化合物6.3g、p-トルエンスルホン酸メチル13.2g、炭酸カリウム9.8gおよびN,N-ジメチルアセトアミド25mlを三つロフラスコに入れ5時間スチームバスで

(16)



(17)



加温した。その後、水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。蒸留した後、カラムクロマトグラフィー（溶媒：n-ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）で精製した（収量：2.4g）。

化合物(1v)の合成

上記(iii)の化合物2.4g、エチルアルコール20ml、水酸化ナトリウム0.85gを含む水溶液2mlをナスフラスコに入れ、3時間反応させた。反応終了後、水に注ぎ酢酸エチルで抽出した後、二酸化マンガン10gを入れ、50℃で2時間攪拌した。その後減圧蒸留して、溶媒（n-ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）から再結晶した（収量：1.8g）。融点は152～153℃であった。

他のロイコ色素(2)～(17)についても合成例1と同様に操作することにより得ることができる。

なお、上記合成例1は一般式[I]で表わされるロイコ色素についての説明であるが、化合物(i)の合成において無水ピリジン-3,4-ジ

20重量%の範囲で用いることがさらに好ましい。

本発明の感光材料は、上記ロイコ色素を画像形成時に後述する酸性顔色剤と接触させて用いる。例えば、色画像は、酸性顔色剤を受像材料の受像層に含有させておき、本発明の感光材料と該受像材料を重ね合わせて発色反応を生じさせることにより、受像材料上に得ることができる。

上記発色反応において、ロイコ色素と顔色剤とを接触させるには、加熱条件下で実施することが好ましい。加熱することにより上記発色反応を著しく促進させることができる。

上記加熱温度は一般に50℃乃至200℃、好ましくは50℃乃至150℃である。また加熱時間は、一般に1秒乃至1分、好ましくは1秒乃至10秒である。

なお、酸性顔色剤は、感光層中の任意の成分として、本発明の感光材料中に存在させてもよい。感光材料の感光層において、ロイコ色素を重合性化合物と共にマイクロカプセルに収容し、このマ

カルボン酸を用いて同様な操作を施すことにより一般式[II]で表わされるロイコ色素についても同様に合成することができる。

以上述べたような一般式[I]および[II]で表わされるロイコ色素は、それぞれ単独で用いてもよいし、適当に混合して使用してもよい。また一般式[I]で表わされるロイコ色素と一般式[II]で表わされるロイコ色素とを併用することもできる。

なお、本発明のロイコ色素（イエロー）と共に発色の色相の異なる他の公知のロイコ色素を複数用いる場合には、互いに異なるスペクトル領域に感光性を有する少なくとも三種のハロゲン化銀乳剤（ハロゲン化銀乳剤については後述する）と組合せて、それぞれの乳剤と対応するように使用することで容易にカラー画像を形成することができる。

本発明の感光材料の感光層において、上記ロイコ色素は、重合性化合物に対して0.5乃至50重量%の範囲で用いることが好ましく、2乃至

マイクロカプセルの外に酸性顔色剤およびカプラーを存在させることにより、感光材料上に色画像を形成することもできる。上記のように受像材料を用いずに色画像が得られる感光材料については、特開昭61-53881号明細書に記載がある。また、酸性顔色剤を、上記ロイコ色素を含むマイクロカプセルとは別のマイクロカプセルに収容して、感光層中に存在させてもよい。

ただし、得られる色画像の感度および野黒度などの点から、本発明の感光材料を用いて画像形成を行なうには、上述したように受像層に酸性顔色剤が含有された受像材料（これらについては、後述する）を用いる態様がロイコ色素の発色方法として最も好ましい態様である。

上述した酸性顔色剤の例としては、酸性白土系顔色剤（クレイ）、フェノール-ホルムアルデヒドレジン（例、p-フェニルフェノール-ホルムアルデヒドレジン）、サリチル酸類の金属塩（例、3,5-ジ- α -メチルベンゾルサリチル酸塩）、フェノール-サリチル酸-ホルムアルデヒ

ドレジン(例、p-オクチルフェノール-サリチル酸亜鉛-ホルムアルデヒドレジン)、ロダン亜鉛、キサントゲン酸亜鉛等を挙げることができる。

これらの酸性顔色剤のうち、本発明に用いることのできる顔色剤はサリチル酸類の金属塩が好ましく、さらにサリチル酸亜鉛系顔色剤が特に好ましい。すなわち、本発明者の研究によれば、サリチル酸亜鉛系顔色剤の存在下でロイコ色素の発色反応が迅速に、かつ効率良く進行することが明らかとなった。サリチル酸類の金属塩についての記載は例えば、特公開52-1327号公報等にその詳細がある。なお油溶性のサリチル酸の亜鉛塩については、米国特許第3864146号および同第4046941号各明細書等に記載がある。

以上述べたような酸性顔色剤は、ロイコ色素に対して、50乃至1000重量%の範囲で用いることが好ましく、100乃至1000重量%の範囲で用いることがさらに好ましい。

記載の感光材料のように、アスペクト比が3以上の平板状粒子を用いてもよい。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀には、ハロゲン組成、晶癖、粒子サイズ等が異なった二種以上のハロゲン化銀粒子を併用することもできる。

ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布についても特に制限はない。例えば、特願昭61-55508号明細書記載の感光材料のように、粒子サイズ分布がほぼ均一である単分散のハロゲン化銀粒子を用いてもよい。

本発明の感光材料において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、0.001乃至5 μ mであることが好ましく、0.001乃至2 μ mであることがさらに好ましい。

感光層に含まれるハロゲン化銀の量は、後述する任意の成分である有機銀塩を含む銀換算で、0.1mg乃至10g/cm²の範囲とすることが好ましい。

本発明の感光材料に使用することができる還元

以下、本発明の感光材料を構成するハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物、および支持体について順次説明する。

本発明の感光材料には、ハロゲン化銀として、塩化銀、臭化銀、沃化銀あるいは塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれの粒子も用いることができる。

ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、表面と内部とが均一であっても不均一であってもよい。表面と内部で組成の異なった多重構造を有するハロゲン化銀粒子については、特開昭57-154232号、同58-108533号、同59-48755号、同59-52237号各公報、米国特許第4,433,048号および欧州特許第100,984号各明細書に記載がある。また、特願昭61-25576号明細書記載の感光材料のように、シェル部分の沃化銀の比率が高いハロゲン化銀粒子を用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子の晶癖についても特に制限はない。例えば、特願昭61-55509号明細書

は、ハロゲン化銀を還元する機能および/または重合性化合物の重合を促進(または抑制)する機能を有する。上記機能を有する還元剤としては、様々な種類の物質がある。上記還元剤には、ハイドロキノン類、カテコール類、p-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-5-ピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4,5-ジヒドロキシ-6-アミノピリミジン類、レダクトン類、アミノレダクトン類、o-またはp-スルホンアミドフェノール類、o-またはp-スルホンアミドナフトール類、2-スルホンアミドインダノン類、4-スルホンアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホンアミドインドール類、スルホンアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホンアミドピラゾロトリアゾール類、 α -スルホンアミドケトン類、ヒドラジン類等がある。上記還元剤の種類や量等を調整することで、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分、あるいは潜像が形成されない部分のいずれかの部分の

重合性化合物を重合させることができる。なお、ハロゲン化銀の濃度が形成されない部分の重合性化合物を重合させる系においては、還元剤として 1-フェニル-3-ピラゾリドン類を用いることが特に好ましい。

なお、上記機能を有する各種感光剤については、特願昭60-22980号、同60-29894号、同60-68874号、同60-210657号、同60-226084号、同60-227527号、同60-227528号、同61-42746号の各明細書に記載（現象薬またはヒドラジン誘導体として記載のものを含む）がある。また上記感光剤については、I. James著“*The Theory of the Photographic Process*”第四版、291～334頁（1977年）、リサーチ・ディスクロージャー誌Vol. 170、1978年6月の第17029号（9～15頁）、および同誌Vol. 176、1978年12月の第17643号（22～31頁）にも記載がある。また、特願昭61-55505号明細書記載の感光材料のよう

記のような反応は同時に起こり得るものであるため、いずれの作用であるかを特定することは困難である。

上記置元剤の具体例としては、ペンタデシルハイドロキノン、5-ヒューブチルカテコール、p-(N,N-ジエチルアミノ)フェノール、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヘプタデシルカルボニルオキシメチル-3-ピラゾリドン、2-フェニルスルホニルアミノ-4-ヘキサデシルオキシ-5-ヒューブチルフェノール、2-フェニルスルホニルアミノ-4-ヒューブチル-5-ヘキサデシルオキシフェノール、2-(N-ブチルカルバモイル)-4-フェニルスルホニルアミノナフトール、2-(N-メチル-N-オクタデシルカルバモイル)-4-スルホニルアミノナフトール、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-{(pまたはo)-アミノフェニル}ヒドラジン、1-ホルミル-2-{(pまたはo)-アミノフェニル}

に、還元剤に代えて加熱条件下あるいは塩基との接触状態等において還元剤を放出することができる還元剤前駆体を用いてもよい。本発明の感光材料においても、上記各明細書および文獻記載の還元剤および還元剤前駆体が有効に使用できる。よって本明細書における『還元剤』には、上記各明細書および文獻記載の還元剤および還元剤前駆体が含まれる。

これらの還元剤は、単独で用いてもよいが、上記各明細書にも記載されているように、二種以上の還元剤を混合して使用してもよい。二種以上の還元剤を併用する場合における、還元剤の相互作用としては、第一に、いわゆる超加成性によってハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元を促進すること、第二に、ハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元によって生成した第一の還元剤の酸化体が共存する他の還元剤との酸化還元反応を経由して重合性化合物の重合を引き起こすこと（または重合を抑制すること）等が考えられる。ただし、実際の使用時においては、上

ル}ヒドラジン、1-アセチル-2-{(pまたはo)-メトキシフェニル}ヒドラジン、1-クロイル-2-{(pまたはo)-アミノフェニル}ヒドラジン、1-トリチル-2-(2,6-ジクロロ-4-シアノフェニル)ヒドラジン、1-トリチル-2-フェニルヒドラジン、1-フェニル-2-{2,4,6-トリクロロフェニル}ヒドラジン、1-{2-(2,5-ジ-*o*-ベンチルフェノキシ)ブチロイル}-2-{(pまたはo)-アミノフェニル}ヒドラジン、1-{2-(2,5-ジ-*o*-ベンチルフェノキシ)ブチロイル}-2-{(pまたはo)-アミノフェニル}ヒドラジン・ペンタデシルフルオロカブリン酸塩、3-インダゾリノン、1-(3,5-ジクロロベンゾイル)-2-フェニルヒドラジン、1-トリチル-2-[2-N-ブチル-N-オクチルスルファモイル]-4-メタンスルホニルフェニル}ヒドラジン、1-{4-(2,5-ジ-*o*-ベンチルフェノキシ)ブチロイル}-2-{(pまたはo)-メトキシ

フェニル)ヒドラジン、1-(メトキシカルボニルベンゾヒドリル)-2-フェニルヒドラジン、1-ホルミル-2-[4-(2-(2,4-ジ-*o*-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル]ヒドラジン、1-アセチル-2-[4-(2-(2,4-ジ-*o*-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド)フェニル]ヒドラジン、1-トリチル-2-[(2,6-ジクロロ-4-(N,N-ジ-2-エチルヘキシル)カルバモイル)フェニル]ヒドラジン、1-(メトキシカルボニルベンゾヒドリル)-2-(2,4-ジクロロフェニル)ヒドラジン、1-トリチル-2-[(2-(N-エチル-N-オクチルスルファモイル)-4-メタンスルホニル)フェニル]ヒドラジン、1-ベンゾイル-2-トリチルヒドラジン、1-(4-ブトキシベンゾイル)-2-トリチルヒドラジン、1-(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2-トリチルヒドラジン、1-(4-ジブチルカルバモイルベンゾイル)-2-トリチルヒドラジン、および1-(1-ナフトイル)-

2-トリチルヒドラジン等を挙げることができる。

本発明の感光材料において、上記感光剤は銀1モル(前述したハロゲン化銀および任意の成分である有機銀塩を含む)に対して0.1乃至1500モル%の範囲で使用することが好ましい。

本発明の感光材料に使用できる重合性化合物は、特に制限はなく公知の重合性化合物を使用することができる。なお、感光材料の使用方法として、熱現像処理を予定する場合には、加熱時に揮発しにくい高沸点(例えば、沸点が80℃以上)の化合物を使用することが好ましい。また、本発明の感光材料は、重合性化合物の重合硬化によりロイコ色素の不活化を図るものであるため、重合性化合物は分子中に複数の重合性官能基を有する架橋性化合物であることが好ましい。

なお、感光材料に用いることができる重合性化合物については、前述および後述する一連の感光材料に関する出願明細書中に記載がある。

感光材料に使用される重合性化合物は、一般に付加重合性または開環重合性を有する化合物である。付加重合性を有する化合物としてはエチレン性不飽和基を有する化合物、開環重合性を有する化合物としてはエポキシ基を有する化合物等があるが、エチレン性不飽和基を有する化合物が特に好ましい。

本発明の感光材料に使用することができるエチレン性不飽和基を有する化合物には、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体等がある。

本発明に使用することができる重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステル類に関し、*n*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリ

レート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ジシクロヘキシルオキシエチルアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレート等を挙げることができる。

また他の具体例としては、メタクリル酸エステル類に関し、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロー

ルプロバントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレートおよびポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジメタクリレート等を挙げることができる。

上記重合性化合物は、単独で使用しても二種以上を併用してもよい。二種以上の重合性化合物を併用した感光材料については、特願昭61-55504号明細書に記載がある。なお、前述した還元剤の化学構造にビニル基やビニリデン基等の重合性官能基を導入した物質も本発明の重合性化合物として使用できる。上記のように還元剤と重合性化合物を兼ねた物質の使用も本発明の態様に含まれることは勿論である。

本発明の感光材料において、重合性化合物は、ハロゲン化銀に対して0.05乃至1200重量%の範囲で使用することが好ましい。より好ましい使用範囲は、5乃至950重量%である。

本発明の感光材料は、ハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物、および前述した色素を含む感光層

以下、本発明の感光材料の様々な態様、感光層中に含ませることができる任意の成分、および感光材料に任意に設けることができる補助層等について順次説明する。

本発明の感光材料は、重合性化合物が油滴状に感光層内に分散され、そして感光層に含まれる成分のうち、少なくともロイコ色素が重合性化合物の油滴内に存在していることが好ましい。重合性化合物が感光層中に油滴状にて分散された感光材料の例については、特願昭60-218603号明細書に記載がある。上記油滴内には、ハロゲン化銀や還元剤等の感光層中の他の成分が含まれていてもよい。油滴内にハロゲン化銀が含まれている感光材料については、特願昭60-261888号及び同61-5751号各明細書に、油滴内に還元剤がさらに含まれる感光材料については、特願昭61-25577号明細書にそれぞれ記載がある。

上記重合性化合物の油滴は、マイクロカプセルの状況にあることがさらに好ましい。このマイク

ロカプセル上に設けてなるものである。この支持体に関しては特に制限はないが、感光材料の使用法として熱現像処理を予定する場合には、現像処理の処理温度に耐えることのできる材料を用いることが好ましい。支持体に用いることができる材料としては、ガラス、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、金属およびその類似体、ポリエステル、アセチルセルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、および樹脂材料やポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙等を挙げることができる。なお、支持体が紙等の多孔性の材料からなる場合は、特願昭61-52996号明細書記載の感光材料に用いられている支持体のように一定の平滑度を有していることが好ましい。

ロカプセルについては、特に制限なく様々な公知技術を適用することができる。なお、重合性化合物の油滴がマイクロカプセルの状況にある感光材料の例については特願昭60-117089号明細書に記載がある。

マイクロカプセルの外殻を構成する壁材についても特に制限はない。なお、ポリアミド樹脂および/またはポリエステル樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53871号明細書に、ポリウレア樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53872号明細書に、アミノ・アルデヒド樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53873号明細書に、ゼラチン製の外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53874号明細書に、エポキシ樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-538

75号明細書に、ポリアミド樹脂とポリウレア樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53877号明細書に、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特願昭61-53878号明細書にそれぞれ記載がある。

マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、前述したハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることが好ましく、10分の1以下とすることがさらに好ましい。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることによって、均一でなめらかな画像を得ることができる。

また、マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、マイクロカプセルの外殻を構成する壁材中にハロゲン化銀を存在させることが好ましい。マイクロカプセルの壁材中にハロゲン化銀を含む感光材料については特願昭61-11558

たはイラジエーション防止染料、マット剤、スマッチ防止剤、可塑剤、水放出剤、バインダー、光重合開始剤、重合性化合物の溶剤等がある。

本発明の感光材料は色画像形成物質としてロイコ色素を使用するものであるが、任意の成分としてロイコ色素以外の色画像形成物質を併用してもよいことは前述の通りであり、本発明の感光材料にロイコ色素と併用できる色画像形成物質には特に制限はない。なお、色画像形成物質を用いた感光材料一般については、前述した特開昭61-73145号公報に記載がある。また、色画像形成物質として染料または顔料を用いた感光材料については特願昭61-29987号明細書に、ロイコ色素を用いた感光材料については特願昭61-53876号明細書にそれぞれ記載がある。

本発明の感光材料に使用することができる増感色素は、特に制限はなく、写真技術等において公知のハロゲン化銀の増感色素を用いることができる。上記増感色素には、メチン色素、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、ホロ

ロ明細書に記載がある。

なお、ロイコ色素、重合性化合物、ハロゲン化銀、増感剤等のマイクロカプセルに収容される成分のうち少なくとも一成分が異なる二以上のマイクロカプセルを併用してもよい。特に、フルカラーの画像を形成する場合には、本発明のロイコ色素（イエロー）と共に他の発色色相の異なるロイコ色素が収容された三種以上のマイクロカプセルを併用することが好ましい。二種類以上のマイクロカプセルを併用した感光材料については、特願昭61-42747号明細書に記載がある。

本発明の感光材料の感光層に含ませることができる任意の成分としては、前述した酸性顯色剤及びロイコ色素以外の色画像形成物質、増感色素、有機銀塩、各種画像形成促進剤（例、塩基または塩基ブレイカー、オイル、界面活性剤、カブリ防止機能および／または現像促進機能を有する化合物、熱溶剤、酸の除去機能を有する化合物等）、熱重合防止剤、熱重合開始剤、現像停止剤、けい光増白剤、退色防止剤、ハレーションマ

ポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素等が含まれる。これらの増感色素は単独で使用してもよいし、これらを組合せて用いてもよい。特に強色増感を目的とする場合は、増感色素を組合わせて使用する方法が一般的である。また、増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しないが強色増感を示す物質を併用してもよい。増感色素の添加量は、一般にハロゲン化銀1モル当り 10^{-2} 乃至 10^{-1} モル程度である。増感色素は、後述するハロゲン化銀乳剤の調製段階において添加することが好ましい。増感色素をハロゲン化銀粒子の形成段階において添加して得られた感光材料については、特願昭60-139746号明細書に、増感色素をハロゲン化銀粒子の形成後のハロゲン化銀乳剤の調製段階において添加して得られた感光材料については、特願昭61-55510号明細書にそれぞれ記載がある。また、感光材料に用いることができる増感色素の具体例についても、上記特願昭

60-139746号および同61-55510号各明細書に記載されている。

本発明の感光材料において有機銀塩の添加は、熱現像処理において特に有効である。すなわち、80℃以上の温度に加熱されると、上記有機銀塩は、ハロゲン化銀の溶解を助成とする酸化還元反応に関与すると考えられる。この場合、ハロゲン化銀と有機銀塩とは接触状態もしくは近接した状態にあることが好ましい。上記有機銀塩を構成する有機化合物としては、脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、メルカプト基もしくは α -水素を有するチオカルボニル基含有化合物、およびイミノ基含有化合物等を受けることができる。それらのうちでは、ベンゾトリアゾールが特に好ましい。上記有機銀塩は、一般にハロゲン化銀1モル当り0.01乃至10モル、好ましくは0.01乃至1モル使用する。なお、有機銀塩の代りに、それを構成する有機化合物（例えば、ベンゾトリアゾール）を感光層に加えても同様な効果が得られる。有機銀塩を用いた感光材料については特開昭

溶剤、および酸素の除去機能を有する化合物の例を示す。

好ましい塩基の例としては、無機の塩基としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；アルカリ金属またはアルカリ土類金属の第三リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、メタホウ酸塩；水酸化亜鉛または酸化亜鉛とピコリン酸ナトリウム等のキレート化剤との組み合わせ；アンモニウム水酸化物；四級アルキルアンモニウムの水酸化物；その他の金属の水酸化物等が挙げられ、有機の塩基としては脂肪族アミン類（トリアルキルアミン類、ヒドロキシアルキルアミン類、脂肪族ポリアミン類）；芳香族アミン類（N-アルキル置換芳香族アミン類、N-ヒドロキシアルキル置換芳香族アミン類およびビス〔p-（ジアルキルアミノ）フェニル〕メタン類）、複素環状アミン類、アミジン類、環状アミジン類、グアニジン類、環状グアニジン類等が挙げられ、特にpKaが7以上のものが好ましい。

塩基プレカーサーとしては、加熱により脱炭酸

60-141799号明細書に記載がある。

本発明の感光材料には、種々の画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤にはハロゲン化銀（および/または有機銀塩）と還元剤との酸化還元剤との酸化還元反応の促進、感光材料から受像材料または受像層（これらについては後述する）への画像形成物質の移動の促進等の機能がある。画像形成促進剤は、物理化学的な機能の点から、塩基または塩基プレカーサー、オイル、界面活性剤、カブリ防止機能および/または現像促進機能を有する化合物、熱溶剤、酸素の除去機能を有する化合物等にさらに分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合わせ持つのが常である。従って、上記の分類は便宜的なものであり、実際には一つの化合物が複数の機能を兼備していることが多い。

以下に画像形成促進剤として、塩基、塩基プレカーサー、オイル、界面活性剤、カブリ防止機能および/または現像促進機能を有する化合物、熱

する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位、ベックマン転位等の反応によりアミン類を放出する化合物など、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものおよび電解などにより塩基を発生させる化合物が好ましく用いられる。塩基プレカーサーの具体例としては、グアニジントリクロロ酢酸、ピペリジントリクロロ酢酸、モルホリントリクロロ酢酸、p-トルイジントリクロロ酢酸、2-ピコリントリクロロ酢酸、フェニルスルホン酸酢酸グアニジン、4-クロルフェニルスルホン酸酢酸グアニジン、4-メチルスルホン酸酢酸グアニジンおよび4-アセチルアミノメチルプロピオール酸グアニジン等を受けることができる。

本発明の感光材料に、塩基または塩基プレカーサーは広い範囲の量で用いることができる。塩基または塩基プレカーサーは、感光層の塗布膜を重量換算して100重量%以下で用いるのが適当であり、さらに好ましくは0.1重量%から40重量%の範囲が有用である。本発明では塩基および

／または塩基ブレイカーは単独でも二種以上の混合物として用いてもよい。

なお、塩基または塩基ブレイカーを用いた感光材料については特願昭60-227528号明細書に記載がある。また、塩基または塩基ブレイカーとして、第三級アミンを用いた感光材料については特願昭61-13181号明細書に、融点が80〜180℃の疎水性有機塩基化合物の微粒子状分散物を用いた感光材料については特願昭61-52992号明細書に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または塩を用いた感光材料については特願昭61-96341号明細書にそれぞれ記載がある。

本発明の感光材料に塩基または塩基ブレイカーを用いる場合、前述したマイクロカプセル内にハロゲン化銀、還元剤、重合性化合物およびロイコ色素を収容する懸液とし、マイクロカプセル外の感光層中に塩基または塩基ブレイカーを存在させることが好ましい。あるいは、特願昭61-52988号明細書記載の感光材料のように、塩

号公報記載のポリアルキレンオキシド等を挙げることができる。

カブリ防止機能および／または現像促進機能を有する化合物は、最高濃度が高く、かつ最低濃度が低い鮮明な画像（S/N比の高い画像）を得ることを目的として用いることができる。なお、カブリ防止機能および／または現像促進機能を有する化合物として、カブリ防止剤を用いた感光材料については特願昭60-294337号明細書に、環状アミド構造を有する化合物を用いた感光材料については特願昭60-294338号明細書に、チオエーテル化合物を用いた感光材料については特願昭60-294339号明細書に、ポリエチレングリコール誘導体を用いた感光材料については特願昭60-294340号明細書に、チオール誘導体を用いた感光材料については特願昭60-294341号明細書に、アセチレン化合物を用いた感光材料については特願昭61-20438号明細書に、スルホンアミド誘導体を用いた感光材料については特願昭61-2557

基または塩基ブレイカーを別のマイクロカプセル内に収容してもよい。塩基または塩基ブレイカーを収容するマイクロカプセルを用いる感光材料は上記明細書以外にも、塩基または塩基ブレイカーを保水剤水溶液に溶解もしくは分散した状態にてマイクロカプセル内に収容した感光材料が特願昭61-52989号明細書に、塩基または塩基ブレイカーを担持する固体微粒子をマイクロカプセル内に収容した感光材料が特願昭61-52995号明細書にそれぞれ記載されている。なお、塩基または塩基ブレイカーは、特願昭61-96341号明細書に記載されているように感光層以外の補助層（後述する塩基または塩基ブレイカーを含む層）に添加しておいてもよい。

オイルとしては、疎水性化合物の乳化分散の溶媒として用いられる高沸点有機溶媒を用いることができる。

界面活性剤としては、特開昭59-74547号公報記載のポリジニウム塩類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類、特開昭59-57231

8号明細書にそれぞれ記載がある。

熱溶剤としては、還元剤の溶媒となり得る化合物、高誘電率の物質で銀塩の物理的現像を促進することが知られている化合物等が有用である。有用な熱溶剤としては、米国特許第3347675号明細書記載のポリエチレングリコール類、ポリエチレンオキシドのオレイン酸エステル等の誘導体、みつろう、モノステアリン、-SO₂-および／または-CO-基を有する高誘電率の化合物、米国特許第3667959号明細書記載の極性物質、リサーチ・ディスクロージャー誌1976年12月号26〜28頁記載の1,10-デカンジオール、アニス酸メチル、スベリン酸ビフェニル等が好ましく用いられる。

酸素の除去機能を有する化合物は、現像時における酸素の滲透（酸素は、重合禁止作用を有している）を排除する目的で用いることができる。酸素の除去機能を有する化合物の例としては、2以上のメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。なお、2以上のメルカプト基を有する化

合物を用いた感光材料については、特開昭61-53880号明細書に記載がある。

本発明の感光材料に用いることができる熱重合開始剤は、一般に加熱下で熱分解して重合開始種（特にラジカル）を生じる化合物であり、通常ラジカル重合の開始剤として用いられているものである。熱重合開始剤については、高分子学会高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」1983年、共立出版）の第6頁～第18頁等に記載されている。熱重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、ジ-ターパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、タープチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、

2939号各公報記載のオキシムエステル類、特開昭59-85834号明細書記載のロッセン転位により酸を放出する化合物等を挙げることができる。また、加熱により塩基と置換反応を起こす親電子化合物の例としては、特開昭60-230134号公報記載の化合物等を挙げることができる。

本発明の感光材料に用いるスマッジ防止剤としては、常温で固体の粒子状物が好ましい。具体例としては、英特許第12,322,347号明細書記載の澱粉粒子、米特許第3,625,736号明細書等記載の重合体微粉末、英特許第1,235,991号明細書等記載の発色剤を含まないマイクロカプセル粒子、米特許第2,711,375号明細書記載のセルロース微粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、ろう石、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ等の無機物粒子等を挙げることができる。上記粒子の平均粒子サイズとしては、体積平均直径で3乃至50 μ mの範囲が好ましく、5乃至40 μ mの範囲がさらに好ま

しい。ポルトルエンスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。熱重合開始剤は、重合性化合物に対して0.1乃至120重量%の範囲で使用する事が好ましく、1乃至10重量%の範囲で使用する事がより好ましい。なお、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させる系においては、感光剤中に熱重合開始剤を添加することが好ましい。また、熱重合開始剤を用いた感光材料については特開昭60-210657号明細書に記載がある。

本発明の感光材料に用いることができる現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起こす親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物等が挙げられる。酸ブレカーサーの例としては、特開昭60-108837号および阿60-19

しい。前述したように重合性化合物の油滴がマイクロカプセルの状態にある場合には、上記粒子はマイクロカプセルより大きい方が効果的である。

本発明の感光材料や後述する受像材料に用いることができるバインダーは、単独であるいは組合せて感光剤あるいは受像層に含有させることができる。このバインダーには主に親水性のものをを用いることが好ましい。親水性バインダーとしては透明か半透明の親水性バインダーが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、デンプン、アラビヤゴム等のような天然物質と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性のポリビニル化合物のような合成重合物質を含む。他の合成重合物質には、ラテックスの形で、とくに写真材料の寸法安定性を増加させる分散状ビニル化合物がある。なお、バインダーを用いた感光材料については、特開昭61-69062号公報に記載がある。また、マイクロカプセルと共にバインダーを使用した感光材料については、特開昭6

1-52994号明細書に記載がある。

本発明の感光材料の感光層には、画像転写後の未重合の重合性化合物の重合化処理を目的として、光重合開始剤を加えてもよい。光重合開始剤を用いた感光材料については、特願昭61-3025号明細書に記載がある。

本発明の感光材料に重合性化合物の溶液を用いる場合は、重合性化合物を含むマイクロカプセルとは別のマイクロカプセル内に封入して使用することが好ましい。なお、マイクロカプセルに封入された重合性化合物と親和性の有機溶媒を用いた感光材料については、特願昭61-52993号明細書に記載がある。

以上述べた以外に感光層中に含ませることができる任意の成分の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する出願明細書、およびリサーチ・ディスクロージャ―誌Vol. 170, 1978年6月の第17029号(9~15頁)に記載がある。

本発明の感光材料に任意に設けることができる

る出願明細書中に記載がある。

以下余白

層としては、受像層、発熱体層、帯電防止層、カール防止層、はくり層、カバーシートまたは保護層、塩基または塩基プレカーサーを含む層、塩基バリヤー層等を挙げることができる。

感光材料の使用方法として前述した受像材料を用いる代りに、上記受像層を感光材料上に設けてこの層に画像を形成してもよい。感光材料に設ける受像層は、受像材料に設ける受像層と同様の構成とすることができる。受像層の詳細については後述する。

なお、発熱体層を用いた感光材料については特願昭60-135568号明細書に、カバーシートまたは保護層を設けた感光材料については特願昭61-55507号明細書に、塩基または塩基プレカーサーを含む層を設けた感光材料については特願昭61-96341号明細書に、それぞれ記載されている。また、塩基バリヤー層についても、上記特願昭61-96341号明細書に記載がある。さらに、他の補助層の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する

以下、本発明の感光材料の製造方法について述べる。

感光材料の製造方法としては様々な方法を用いることができるが、一般的な製造方法は感光層の構成成分を、適当な溶媒中に溶解、乳化あるいは分散させた塗布液を調製し、そして塗布液を支持体に塗布、乾燥することで感光材料を得る工程よりなるものである。

一般に上記塗布液は、各成分についてそれぞれの成分を含む液状の組成物を調製し、ついで各液状組成物を混合することにより調製される。上記液状組成物は、各成分毎に調製してもよいし、また複数の成分を含むように調製してもよい。一部の感光層の構成成分は、上記液状組成物または塗布液の調製段階または調製後に添加して用いることもできる。さらに、後述するように、一または二以上の成分を含む油性(または水性)の組成物を、さらに水性(または油性)溶媒中に乳化させて二次組成物を調製する方法を用いることもできる。

感光層に含まれる主な成分について、液状組成物および塗布液の調製方法を以下に示す。

本発明の感光材料の製造において、ハロゲン化銀はハロゲン化銀乳剤として調製することが好ましい。ハロゲン化銀乳剤の調製方法は写真技術等で公知の様々な方法があるが、本発明の感光材料の製造に関しては特に制限はない。ハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法またはアンモニア法のいずれの方法を用いても調製することができる。可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩との反応形式としては、片側混合法、同時混合法またはこれらの組合せのいずれでもよい。粒子を銀イオン過剰条件下で混合する逆混合法およびPAEを一定に保つコントロール・ダブルジェット法も採用できる。また、ハロゲン化銀乳剤は、主として溶像が粒子表面に形成される表面溶像型であっても、粒子内部に形成される内部溶像型であってもよい。内部溶像型乳剤と造核剤とを組合せた直接反転乳剤を使用することもできる。

本発明の感光材料の製造に使用されるハロゲン

ができる。ハロゲン化銀乳剤は、後熟しないまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤において公知の塩増感法、還元増感法、貴金属増感法等を単独または組合せて用いることができる。

なお、ハロゲン化銀乳剤に増感色素を添加する場合は、前述した特開昭60-139746号および同61-55510号明細書記載の感光材料のようにハロゲン化銀乳剤の調製段階において添加することが好ましい。また、前述したカブリ防止機能および/または現像促進機能を有する化合物として含窒素複素環化合物を添加する場合には、ハロゲン化銀乳剤の調製においてハロゲン化銀粒子の形成段階または熟成段階において添加することが好ましい。含窒素複素環化合物をハロゲン化銀粒子の形成段階または熟成段階において添加する感光材料の製造方法については、特開昭61-3024号明細書に記載がある。

前述した有機銀塩を感光層に含ませる場合には、上記ハロゲン化銀乳剤の調製方法に類似の方

法で有機銀乳剤の調製においては、保護コロイドとして親水性コロイド（例えば、ゼラチン）を用いることが好ましい。親水性コロイドを用いてハロゲン化銀乳剤を調製することにより、この乳剤を用いて製造される本発明の感光材料の感度が向上する。ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、有機チオエーテル誘導体（特公開47-386号公報参照）および含硫黄化合物（特開昭53-144319号公報参照）等を用いることができる。また粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩等を共存させてもよい。さらに高照度不軌、低照度不軌を改良する目的で塩化イリジウム（Ⅲ価またはⅣ価）、ヘキサクロロイリジウム塩アンモニウム等の水溶性イリジウム塩、または塩化ロジウム等の水溶性ロジウム塩を用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、沈降形成後あるいは物理熟成後に可溶性塩類を除去してもよい。この場合は、ヌーデル水洗法や沈降法に従い実施すること

法で有機銀乳剤を調製することができる。

本発明の感光材料の製造において、重合性化合物は感光層中の他の成分の組成物を調製する際の媒体として使用することができる。例えば、ハロゲン化銀（ハロゲン化銀乳剤を含む）、還元剤、ロイコ色素等を重合性化合物中に溶解、乳化あるいは分散させて感光材料の製造に使用することができる。特にロコ色素は、重合性化合物中に含ませておくことが好ましい。また前述したように、重合性化合物の油滴をマイクロカプセル化する場合には、マイクロカプセル化に必要な壁材等の成分を重合性化合物中に含ませておいてもよい。

重合性化合物にハロゲン化銀を含ませた感光性組成物は、ハロゲン化銀乳剤を用いて調製することができる。また、感光性組成物の調製には、ハロゲン化銀乳剤以外にも、凍結乾燥等により調製したハロゲン化銀粉末を使用することもできる。これらのハロゲン化銀を含む感光性組成物は、ホモジナイザー、ブレンダー、ミキサーあるいは、他の一般に使用される攪拌機等で攪拌することに

より得ることができる。

なお、透光性組成物の調製に使用する重合性化合物には、親水性のくり返し単位と疎水性のくり返し単位よりなるコポリマーを溶解させておくことが好ましい。上記コポリマーを含む透光性組成物については、特願昭60-261887号明細書に記載がある。

また、上記コポリマーを使用する代りに、ハロゲン化銀乳剤を芯物質とするマイクロカプセルを重合性化合物中に分散させて透光性組成物を調製してもよい。上記ハロゲン化銀乳剤を芯物質とするマイクロカプセルを含む透光性組成物については、特願昭61-5750号明細書に記載がある。

重合性化合物（上記透光性組成物のように、他の構成成分を含有するものを含む）は水性溶媒中に乳化させた乳化物として使用することが好ましい。また、特願昭60-117089号明細書記載の透光材料のように、重合性化合物の油滴をマイクロカプセル化する場合には、マイクロカプセ

ル89、802号各明細書記載の尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法；米国特許第4、025、455号明細書記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法；特公昭36-9168号および特開昭51-9079号各公報記載のモノマーの重合によるin situ法；英国特許第927、807号および同第965、074号各明細書記載の重合分散冷却法；米国特許第3、111、407号および英国特許第930、422号各明細書記載のスプレードライニング法等を挙げることができる。重合性化合物の油滴をマイクロカプセル化する方法は以上に限定されるものではないが、芯物質を乳化した後、マイクロカプセル壁として高分子膜を形成する方法が特に好ましい。

なお、透光材料の製造に用いることができる透光性マイクロカプセルについては、特願昭61-11556号、同61-11557号、同61-

ル化に必要な壁材をこの乳化物中に添加し、さらにマイクロカプセルの外殻を形成する処理をこの乳化物の段階で実施することもある。また、還元剤あるいは他の任意の成分を上記乳化物の段階で添加してもよい。

上記マイクロカプセル化方法の例としては、米国特許第2、800、457号および同第2、800、458号各明細書記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法；米国特許第3、287、154号、英国特許第990、443号各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号および同42-771号各公報記載の界面重合法；米国特許第3、418、250号および同第3、660、304号各明細書記載のポリマーの析出による方法；米国特許第3、796、669号明細書記載のイソシアネート-ポリオール壁材料を用いる方法；米国特許第3、914、511号明細書記載のイソシアネート壁材料を用いる方法；米国特許第4、001、140号、同第4、087、376号および同第4、0

53871号、同61-53872号、同61-53873号、同61-53874号、同61-53875号、同61-53877号および同61-53878号各明細書に記載がある。

前述した重合性化合物の乳化物（マイクロカプセル化処理を実施したマイクロカプセル液を含む）のうち、重合性化合物がハロゲン化銀を含む透光性組成物である場合には、そのまま透光材料の塗布液として使用することができる。上記以外の乳化物は、ハロゲン化銀乳剤、および任意に有機銀塩乳剤等の他の成分の組成物と混合して塗布液を調製することができる。この塗布液の段階で他の成分を添加することも、上記乳化物と同様に実施できる。

以上のように調製された塗布液を前述した支持体上に塗布、乾燥することにより、本発明の透光材料を製造することができる。上記塗布液の支持体への塗布は、公知技術に従い容易に実施することができる。

以下、本発明の感光材料を用いる画像形成方法について述べる。

本発明の感光材料は、像様露光と同時に、または像様露光後に、現像処理を行なって使用する。

上記露光方法としては、様々な露光手段を用いることができるが、一般に可視光を含む輻射線の画像様露光によりハロゲン化銀の潜像を得る。光線の種類や露光量は、ハロゲン化銀の感光波長（色素増感を実施した場合は、増感した波長）や、感度に応じて選択することができる。また、原画は、白黒画像でもカラー画像でもよい。

本発明の感光材料は、上記画像様露光と同時に、または像様露光後に、現像処理を行う。本発明の感光材料は、特公昭45-11149号公報等に記載の現像液を用いた現像処理を行ってもよい。なお、前述したように、熱現像処理を行う特開昭61-69062号公報記載の方法は、乾式処理であるため、操作が簡便であり、短時間で処理ができる利点を有している。従って、本発明の感光材料の現像処理としては、後者が特に優れてい

のように、還元剤の種類や量等を調整することで、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることも可能である。

以上のようにして、重合性化合物を重合硬化させ、硬化部分のロイコ色素を不活化させることができる。

本発明の感光材料を、前述した特開昭61-53881号明細書記載の感光材料のように構成した場合は、現像処理を行なった感光材料を加圧して、ロイコ色素を含むマイクロカプセルを破壊し、ロイコ色素と酸性顯色剤を接触状態にすることにより感光材料上に色画像（イエロー）を形成することができる。

ただし、前述したように本発明の感光材料を用いる画像形成方法においては、受像材料を用いて受像材料上に画像を形成することが好ましい。

以下、受像材料について説明する。なお、受像材料または受像層を用いた画像形成方法一般については、特開昭60-121284号明細書に記載がある。

る。

上記熱現像処理における加熱方法としては、従来公知の様々な方法を用いることができる。また、前述した特開昭60-135568号明細書記載の感光材料のように、感光材料に発熱体層を設けて加熱手段として使用してもよい。また、特開昭61-55506号明細書記載の画像形成方法のように、感光層中に存在する酸素の量を抑制しながら熱現像処理を実施してもよい。加熱温度は一般に80℃乃至200℃、好ましくは100℃乃至160℃である。また加熱時間は、一般に1秒乃至5分、好ましくは5秒乃至1分である。

本発明の感光材料は、上記のようにして熱現像処理を行い、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分またはハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合化させることができる。なお、本発明の感光材料においては一般に上記熱現像処理において、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分の重合性化合物が重合するが、前述した特開昭60-210657号明細書記載の感光材料

受像材料の支持体としては、後述する感光材料に用いることができる支持体に加えてバライタ紙を使用することができる。なお、受像材料の支持体として、紙等の多孔性の材料を用いる場合には、特開昭61-52990号明細書記載の受像材料のように一定の平滑度を有していることが好ましい。また、透明な支持体を用いた受像材料については、特開昭61-52991号明細書に記載がある。

受像材料は一般に支持体上に受像層を設ける。なお、本発明の感光材料の感光層に酸性顯色剤を加えて、受像材料への転写前、または転写と同時に免色するようにした場合は、受像材料を上記支持体のみで構成してもよい。

受像層には、前述したロイコ色素の免色システムに従い、酸性顯色剤を含ませることができる。なお、酸性顯色剤は、感光材料の感光層に添加しても、受像材料の受像層に添加してもよいが、後者の方がより好ましいことは前述した通りである。

受像層はバインダーとしてポリマーを含む構成とすることが好ましい。上記バインダーとしては、前述した感光材料の感光層に用いることができるバインダーを使用できる。また、特開昭61-53879号明細書記載の受像材料のように、バインダーとして酸素透過性の低いポリマーを用いてもよい。

受像層を特開昭61-55503号明細書記載の受像材料のように、熱可塑性物質の微粒子の凝集体として構成してもよい。また、受像層に二酸化チタン等の白色顔料を加えて、受像層が白色反射層として機能するようにしてもよい。さらに、未重合の重合性化合物を重合化させる目的で、受像層に光重合開始剤または熱重合開始剤を加えてもよい。光重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については、特開昭61-3025号明細書に、熱重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については、特開昭61-55502号明細書にそれぞれ記載がある。

なお、受像層が受像材料の表面に位置する場合

びー塗材、複写機用塗材等の数多くの用途がある。

以下余白

には、さらに保護層を設けることが好ましい。

本発明の感光材料は、前述したように現像処理を行い、上記受像材料を重ね合せた状態で加圧することにより、未硬化部分のロイコ色素を受像材料に転写し、受像材料上に色画像を得ることができる。上記加圧手段については、従来公知の様々な方法を用いることができる。

なお、前述したようにロイコ色素と酸性顔色剤との発色反応は加熱条件下において促進されるため、転写後に受像材料を加熱することが好ましい。

以上のように転写後の受像材料を加熱した場合には、特開昭61-55501号明細書記載の画像形成方法のように、ロイコ色素と共に転写された未重合の重合性化合物が重合化し、得られた画像の保存性が向上する利点もある。

本発明の感光材料は、白黒あるいはカラーの描写およびプリント用塗材、印刷塗材、刷版、X線塗材、医療用塗材（例えば超音波診断機CRT描写塗材）、コンピューターグラフィックハードコ

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】

ハロゲン化銀乳剤の調製

攪拌中のゼラチン水溶液（水1000ml中にゼラチン20gと塩化ナトリウム3gを含み75℃に保温したもの）に、塩化ナトリウム21gと臭化カリウム56gを含有する水溶液600mlと硝酸銀水溶液（水600mlに硝酸銀0.59モルを溶解させたもの）を同時に40分間にわたって等流量で添加した。このようにして平均粒子サイズ0.35 μ mの半分散立方体塩化銀乳剤（臭素80モル%）を調製した。

上記乳剤を水洗して脱塩したのち、チオ硫酸ナトリウム5mgと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン20mgとを添加して60℃で化学増感を行なった。乳剤の収量は600gであった。

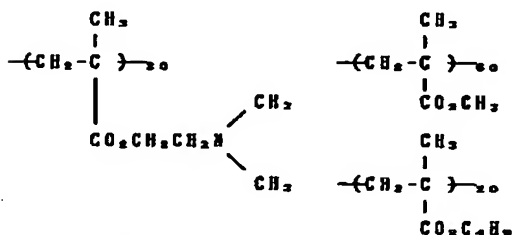
ベンゾトリアゾール銀乳剤の調製

ゼラチン28gとベンゾトリアゾール13.2gを水3000ml中に溶かした。この溶液を40℃に保ちながら攪拌し、硝酸銀17gを水100ml中に溶かした溶液を2分間で加えた。得られた乳剤のpHを調整することで、過剰の塩を沈降、除去した。その後pHを6.30に調整し、ベンゾトリアゾール銀乳剤を得た。乳剤の収量は400gであった。

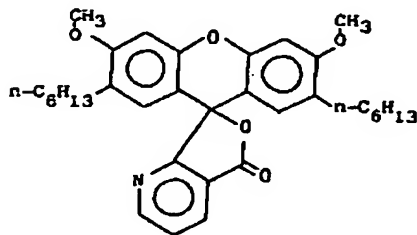
感光性組成物の調製

トリメチロールプロパントリアクリレート100gに下記のコポリマー0.40g、下記のロイコ色素(1)5.6g、およびエマレックスNP-8(日本エマルジョン工業)2gを溶解させた。上記溶液18.00gに、下記のヒドラジオン誘導体(還元剤)0.16gおよび下記の現像薬(還元剤)1.22gを塩化メチレン1.80gに溶解した溶液を加えた。さらに上記のように調製されたハロゲン化銀乳剤3.50g、およびベンゾトリアゾール銀乳剤3.35gを加えて、ホモジナイザーを用いて毎分15000回転で5

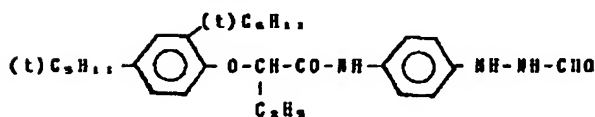
(コポリマー)



(ロイコ色素(1))



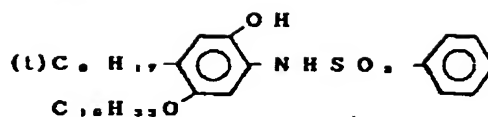
(ヒドラジオン誘導体)



分間攪拌して、感光性組成物を得た。

以下示す

(現像薬)



マイクロカプセル液の調製

イソパン(クラレ工業)の18.6%水溶液10.51g、ペクチンの2.89%水溶液48.56gを加え、10%硫酸を用いてpHを4.0に調整した水溶液中に前記の感光性組成物を加え、ホモジナイザーを用いて7000回転で2分間攪拌し、上記感光性組成物を水性溶液中に乳化した。

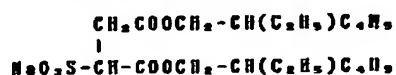
この水性乳化物72.5gに尿素40%水溶液8.32g、レゾルシン11.3%水溶液2.82g、ホルマリン37%水溶液8.56g、硫酸アンモニウム8.76%水溶液2.74gを順次加え、攪拌しながら60℃で2時間加熱を続けた。その後10%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7.0に調整し、重硫酸水素ナトリウム30.9%水溶液3.62gを加えて、マイクロ

カプセル液を調製した。

感光材料の作成

以上のように調製されたマイクロカプセル液 10.0 g に、下記のアニオン界面活性剤 1% 水溶液 1.0 g、グアニジントリクロロ酢酸塩 10% (水/エタノール = 50/50 容積比) 溶液 1.0 g を加え、100 μm 厚のポリエチレンテレフタレート上に #40 のコーティングロッドを用いて塗布し、約 40℃ で乾燥して本発明に従う感光材料 (A) を作成した。

(アニオン界面活性剤)



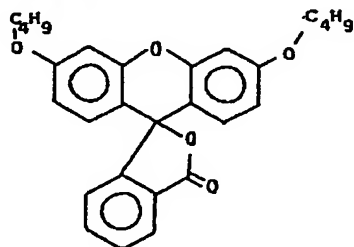
[実施例 2~4]

実施例 1 の感光性組成物の調製において、ロイコ色素 (1) 5.6 g の代りに、下記のロイコ色素 (3) (11) および (13) を、後述する第 1 表記載の添加量でそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして本発明に従う感光材料 (B)、(C) および (D) を作成した。

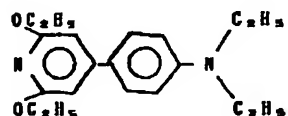
[比較例 1~2]

実施例 1 の感光性組成物の調製において、ロイコ色素 (1) 5.6 g の代りに、下記のロイコ色素 (a) および (b) を、後述する第 1 表記載の添加量でそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして感光材料 (E) および (F) を作成した。

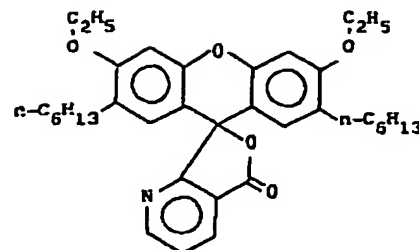
(ロイコ色素 (a))



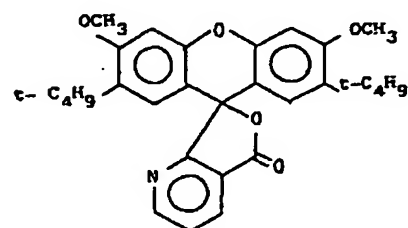
(ロイコ色素 (b))



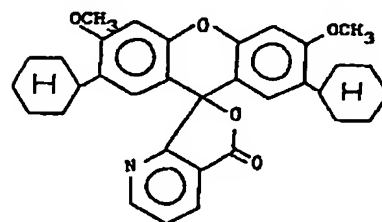
(ロイコ色素 (3))



(ロイコ色素 (11))



(ロイコ色素 (13))



受像材料の作成

125 g の水に 40% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 11 g を加え、さらに 3,5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸亜鉛 34 g、55% 炭酸カルシウムスラリー 82 g を混合して、ミキサーで粗分散した。その液をダイナミル分散機で分散し、得られた液の 200 g に対し 50% SBR ラテックス 6 g および 8% ポリビニルアルコール 55 g を加え均一に混合した。この混合液を秤量 43 g/㎡ のアート紙上に 30 μm のウェット膜厚となるように均一の塗布した後、乾燥して受像材料を作成した。

感光材料の評価

実施例 1~4 および比較例 1~2 において得られた各感光材料 (A~D および E~F) をタングステン電球を用い、200 ルクスでそれぞれ 1 秒間露光したのち、125℃ に加熱したホットプレート上で 30 秒間加熱した。次いで各感光材料をそれぞれ上記受像材料と重ねて 350 kg/cm² の加圧ローラーを通し、受像材料上に得られ

たボジ色像（イエロー色像）について、反射濃度計で濃度を測定（測定波長：440nm）した。

以上の測定結果を下記第1表にまとめて示す。

第1表

透光材料	ロイコ色素	添加量 (g)	最高濃度	最低濃度
実施例1 (A) (1)		5.6	1.36	0.12
同 2 (B) (3)		5.6	1.36	0.11
同 3 (C) (11)		5.4	1.35	0.12
同 4 (D) (13)		5.5	1.34	0.11
比較例1 (E) (a)		5.4	1.05	0.12
同 2 (F) (b)		5.0	0.82	0.15

以下余白

第1表の結果から明らかなように、本発明に従う透光材料（A～D）は、公知のロイコ色素を含有してなる透光材料（EおよびF）と比較して、いずれも最高濃度が高く、かつ最低濃度が低い（S/N比の高い）、良好なボジ画像を与えた。また、発色性とともに光に対する堅牢性も優れていた。